

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-270788

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08F 20/18
C08F 20/28
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-073000

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 15.03.2002

(72)Inventor : OKAMOTO KENJI
KUROKAWA MITSUO

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation sensitive resin composition having high transparency to a radiation, satisfying basic performances required by a resist, such as sensitivity, resolution, dry etching resistance and pattern shape and free of occurrence and increase of foreign matter in resist storage.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition comprises an acid- dissociating group-containing resin which is alkali-insoluble or slightly alkali- soluble and becomes readily alkali-soluble under the action of an acid and a radiation sensitive acid generator, wherein the amount of a monomer-based low molecular weight component contained in the acid-dissociating group- containing resin is ≤ 0.5 wt.% (expressed in terms of solid matter) of the total amount of the resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

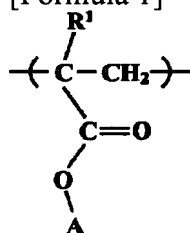
[Claim(s)]

[Claim 1] It is the radiation-sensitive resin constituent with which the low molecular weight constituent which is alkali insolubility or alkali poor solubility, is a radiation-sensitive resin constituent containing the acid dissociation nature machine content resin which serves as alkali soluble according to an operation of an acid, and a radiation-sensitive acid generator, and uses as a principal component the monomer by which said acid dissociation nature machine content resin is contained in this resin is characterized by being 0.5 or less % of the weight to said whole acid dissociation nature machine content resin by solid content conversion.

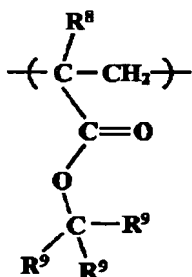
[Claim 2] Said low molecular weight constituent is a radiation-sensitive resin constituent according to claim 1 characterized by being 500 or less molecular weight.

[Claim 3] Said acid dissociation nature machine content resin is a radiation-sensitive resin constituent characterized by containing at least one repeat unit chosen from the following type (1-1) and a formula (1-2).

[Formula 1]



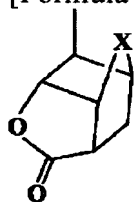
(1-1)



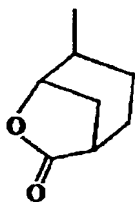
(1-2)

In a formula (1-1), R1 shows a hydrogen atom or a methyl group, and A shows the radical expressed with the following type (2-1), a formula (2-2), a formula (2-3), a formula (2-4), or a formula (2-5).

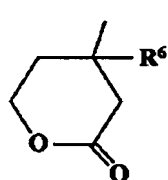
[Formula 2]



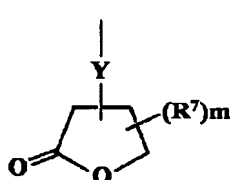
(2-1)



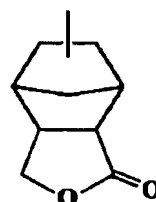
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

In a formula (2-1), X shows a methylene group, a dimethyl methylene group, an oxygen atom, or a sulfur atom, and sets it at a ceremony (2-3). R6 shows the alkoxyl group of the alkyl group of a hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching, and sets it at a ceremony (2-4). R7 shows the alkoxyl group of the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching, Y shows single bond or a methylene group, and m is the integer of 0-4 and is set at a ceremony (1-2). R9 shows the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching independently of mutual. R8 -- a hydrogen atom or a methyl group -- being shown -- every -- And at least one of the R9 is this alicyclic hydrocarbon radical or

its derivative, or any two R9 joins mutually together. The divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined, and the R9 remaining shows the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the radiation-sensitive resin constituent which can be suitably used for micro processing which uses various kinds of radiations like charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer laser or an ArF excimer laser, and a synchrotron radiation line, and an electron ray, as a useful chemistry magnification mold resist about a radiation-sensitive resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain a higher degree of integration, the lithography technique using the radiation of the short wavelength represented by a KrF excimer laser (wavelength of 248nm) or the ArF excimer laser (wavelength of 193nm) is used abundantly. Many resists (henceforth a "chemistry magnification mold resist") using the chemistry magnification effectiveness by the acid-dissociation nature machine content resin suitable for the exposure by such excimer laser which is alkali insolubility or alkali poor solubility, and serves as alkali soluble according to an operation of an acid as a resist, and the component (henceforth a "radiation-sensitive acid generator") which generates an acid by the exposure (henceforth "exposure") of a radiation are proposed.

[0003] The approach of introducing an aliphatic series ring into the resinous principle in a resist is learned as a thing which excels in radiolucency the resin which uses conventional phenol system resin as the base as an example of a chemistry magnification mold resist and by which dry etching resistance has been improved (for example, JP,7-234511,A etc.). Moreover, while transparency is high and has high definition to ArF excimer laser light, the chemistry magnification mold resist using the resin which has the unit guided from the acrylic ester or methacrylic ester which has a lactone ring content bridging saturation polynuclear hydrocarbon radical in an ester part as a positive-resist constituent of the chemistry magnification mold which can form the resist pattern which is excellent in a resist pattern configuration, dry etching-proof nature, and adhesion with a substrate in a principal chain is known (JP,2001-242627,A).

[0004] In order to improve dry etching resistance, the conventional chemistry magnification mold resist carried out the radical polymerization of the acrylate monomer which has a big aliphatic series ring (meta) in the solvent, and has obtained acid dissociation nature machine content resin. Moreover, in order to satisfy the fundamentality ability as resists, such as sensibility, resolution, dry etching resistance, and a pattern configuration, microfiltration etc. carries out the obtained resist, and a minute foreign matter is removed and it is considering as the radiation-sensitive resin constituent.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it is the resist which carried out microfiltration etc. and removed the minute foreign matter, it may be inferior to preservation stability, and a foreign matter may generate and increase during resist storage. This foreign matter becomes the hindrance of detailed-izing of a resist, and there is a problem that the fall of the yield etc. is caused. Removal of the foreign matter generated during resist storage has been an important technical problem with advance of detailed-izing especially in an integrated circuit device. It was made in order to cope with such a problem, the transparency of this invention over a radiation is high, and it aims at generating of a foreign matter and offer of the radiation-sensitive resin constituent with which an increment does not take place and which can be suitably used as a chemistry magnification mold resist at the time of resist storage while it fills the fundamentality ability required of resists, such as sensibility, resolution, dry etching resistance, and a pattern configuration.

[0006]

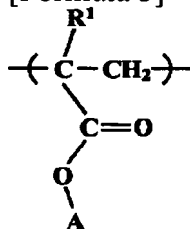
[Means for Solving the Problem] The radiation-sensitive resin constituent of this invention contains the acid dissociation nature machine content resin which is alkali insolubility or alkali poor solubility, and serves as alkali soluble according to an operation of an acid, and a radiation-sensitive acid generator, and, as for the above-mentioned acid dissociation nature machine content resin, the low molecular weight constituent which uses as a principal component the monomer contained in this resin is characterized by being 0.5 or less % of the weight to said whole resin by solid content conversion. Moreover, it is characterized by a low molecular weight constituent being 500 or less molecular weight.

[0007] When inquired about the cause which a foreign matter is generated and increases during resist storage, it became clear that the low molecular weight constituent which uses the monomer of acid dissociation nature machine content resin as a principal component was involving. Since the acrylate monomer which has especially an aliphatic series ring (meta) contained the hydrophobic radical, it became clear that a dissolution condition changed with time to the solvent of a resist. Although this change could not be judged with the naked eye, it turned out that generating and the increment in the foreign matter which produces light scattering clearly will be accepted if it measures with light scattering measurement, and generating of a foreign matter can be suppressed if the low molecular weight constituent which uses a monomer as a principal component is reduced below to the specified quantity. This invention is based on this knowledge.

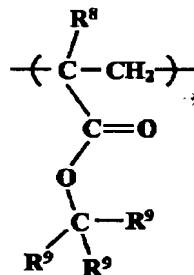
[0008]

[Embodiment of the Invention] Acid dissociation nature machine content resin is explained. An acid dissociation nature machine content resinous principle can mention the acid dissociation nature machine content resin containing the following type (1-1) and/or (1-2) the repeat unit expressed as a typical example into a resinous principle that what is necessary is just to have the acid dissociation nature machine.

[Formula 3]



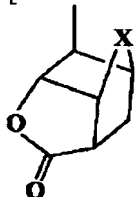
(1-1)



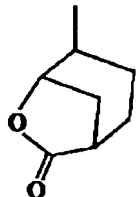
(1-2)

In a formula (1-1), R1 shows a hydrogen atom or a methyl group, and A shows the radical expressed with the following type (2-1), a formula (2-2), a formula (2-3), a formula (2-4), or a formula (2-5).

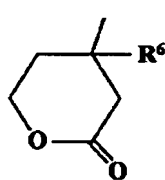
[Formula 4]



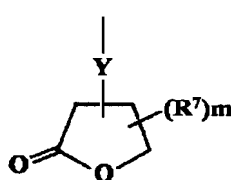
(2-1)



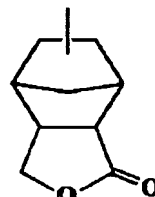
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

In a formula (2-1), X shows a methylene group, a dimethyl methylene group, an oxygen atom, or a sulfur atom, and sets it at a ceremony (2-3). R6 shows the alkoxyl group of the alkyl group of a hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching, and sets it at a ceremony (2-4). R7 shows the alkoxyl group of the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching, Y shows single bond or a methylene group, and m is the integer of 0-4 and is set at a ceremony (1-2). R9 shows the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching independently of mutual. R8 -- a hydrogen atom or a methyl group -- being shown -- every -- And at least one of the R9 is this alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R9 joins mutually together. The divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon

numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined, and the R9 remaining shows the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative.

[0009] In a formula (2-3) and a formula (2-4), a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, t-butyl, n-pentyl radical, etc. can be mentioned, for example as an alkyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-5 of R6 and R7, and the letter of branching.

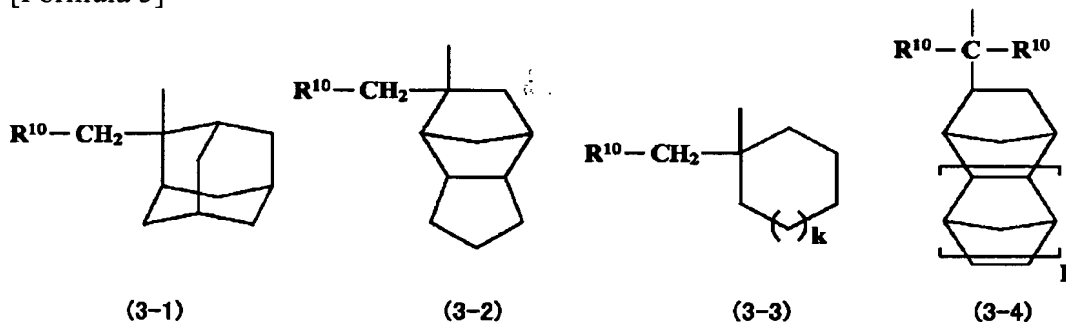
[0010] Moreover, as an alkoxyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-5 of R6 and R7, and the letter of branching, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, 2-methyl propoxy group, 1-methyl propoxy group, a t-butoxy radical, an n-pentyloxy radical, etc. can be mentioned, for example.

[0011] As a divalent alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 4-20 which the univalent alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 4-20 of R9 and any two R9 combined and formed mutually in the formula (1-2) For example, a cyclobutane, a cyclopentane, a cyclohexane, cycloheptane, The radical originating in cycloalkanes, such as cyclooctane; Norbornane, The radical originating in polycyclic mold alicyclic hydrocarbon, such as tricyclodecane one, a tetracyclo dodecane, and adamantane; these radicals For example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, The radical permuted by one or more sorts of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-4, such as 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, and t-butyl, the letter of branching, or an annular alkyl group or one or more pieces can be mentioned.

[0012] Moreover, as an alkyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-4 of R9, and the letter of branching, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, t-butyl, etc. can be mentioned, for example.

[0013] In a formula (1-2), the radical expressed with the following type (3-1), a formula (3-2), a formula (3-3), or a formula (3-4) can be mentioned as a desirable radical expressed with -C(R9)3, for example.

[Formula 5]



formula (3-1) - (3-4) -- setting -- every -- R10 shows the hydroxyalkyl radical of the alkoxy carbonyl group of the alkoxyl group of the alkyl group of a hydrogen atom, hydroxyl, a cyano group, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching independently of mutual. k shows the integer of 0-2.

[0014] In formula (3-1) - (3-4), a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, etc. can be mentioned, for example as an alkyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R10, and the letter of branching.

[0015] Moreover, as an alkoxyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R10, and the letter of branching, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, 2-methyl propoxy group, 1-methyl propoxy group, a t-butoxy radical, an n-pentyloxy radical, an n-hexyloxy radical, etc. can be mentioned, for example.

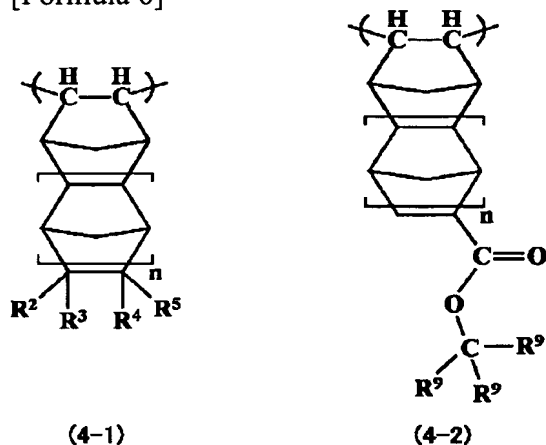
[0016] Moreover, as an alkoxy carbonyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R10, and the letter of branching, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an n-propoxy carbonyl group, an i-propoxy carbonyl group, n-butoxycarbonyl radical, 2-methyl propoxy carbonyl group, 1-methyl propoxy carbonyl group, a t-butoxycarbonyl group, an n-pentyloxy carbonyl group, an n-hexyloxy carbonyl group, etc. can be mentioned, for example.

[0017] moreover, as a hydroxyalkyl radical of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R10, and the letter of branching For example, a hydroxymethyl group, 1-hydroxyethyl radical, 2-hydroxyethyl radical, A 1-hydroxy-n-propyl group, a 2-hydroxy-n-propyl group, A 3-hydroxy-n-propyl group, 1-hydroxy-n-butyl, 2-hydroxy-n-butyl, 3-hydroxy-n-butyl, 4-hydroxy-n-butyl, a 5-hydroxy-n-pentyl radical, a 6-hydroxy-n-hexyl group, etc. can be mentioned.

[0018] As acid dissociation nature machine content resin in this invention, the resin containing both acrylic (meta) repeat unit (1-1) and acrylic (meta) repeat unit (1-2) is desirable.

[0019] Moreover, acid dissociation nature machine content resin can contain the repeat unit expressed with a formula (4-1) and/or a formula (4-2) with the repeat unit expressed with a formula (1-1) and/or a formula (1-2). When the repeat unit expressed with a formula (4-1) and/or a formula (4-2) is contained, the thing to which the double bond of a maleic anhydride cleft further and for which a unit is contained further repeatedly is desirable. the carbon-carbon double bond in the norbornene ring of the compound with which the repeat unit expressed with a formula (4-1) and a formula (4-2) has a norbornene frame cleft -- it is a unit repeatedly.

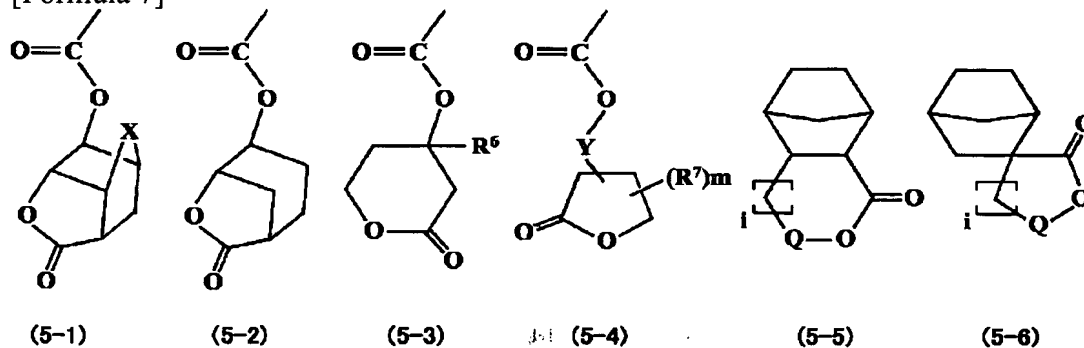
[Formula 6]



In a formula (4-1) R², R³, R⁴, and R⁵ independently of mutual A hydrogen atom, The alkyl group of hydroxyl, a cyano group, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, The alkoxy carbonyl group of the alkoxy group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, The hydroxyalkyl radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-10, and the letter of branching, or the following type (5-1), The radical expressed with a formula (5-2), a formula (5-3), or a formula (5-4) is shown, or R², R³, R⁴, and R⁵ join together mutually. With the lowest norbornane ring in a general formula (4-1) The cyclic structure expressed with the following type (5-5) or a formula (5-6) is formed, and n is the integer of 0-2.

[0020]

[Formula 7]



In a formula (5-1), X shows a methylene group, a dimethyl methylene group, an oxygen atom, or a sulfur atom. In a formula (5-3), R⁶ shows the alkoxy group of the alkyl group of a hydrogen atom, the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching. In a formula (5-4), R⁷ shows the alkoxy group of the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching or the shape of a straight

chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching, Y shows single bond or a methylene group, and m is the integer of 0-4. In a formula (5-5) and a formula (5-6), Q shows a methylene group or a carbonyl group, and i shows the integer of 0-2.

[0021] In a formula (4-1), a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, 2-methylpropyl radical, 1-methylpropyl radical, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, etc. can be mentioned, for example as an alkyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R2, R3, R4, and R5, and the letter of branching.

[0022] Moreover, in a formula (4-1), a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, i-propoxy group, an n-butoxy radical, 2-methyl propoxy group, 1-methyl propoxy group, a t-butoxy radical, an n-pentyloxy radical, an n-hexyloxy radical, etc. can be mentioned, for example as an alkoxy group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R2, R3, R4, and R5, and the letter of branching.

[0023] Moreover, in a formula (4-1), a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an n-propoxy carbonyl group, an i-propoxy carbonyl group, n-butoxycarbonyl radical, 2-methyl propoxy carbonyl group, 1-methyl propoxy carbonyl group, a t-butoxycarbonyl group, an n-pentyloxy carbonyl group, an n-hexyloxy carbonyl group, etc. can be mentioned, for example as an alkoxy carbonyl group of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R2, R3, R4, and R5, and the letter of branching.

[0024] In a formula (4-1) moreover, as a hydroxyalkyl radical of the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-10 of R2, R3, R4, and R5, and the letter of branching For example, a hydroxymethyl group, 1-hydroxyethyl radical, 2-hydroxyethyl radical, A 1-hydroxy-n-propyl group, a 2-hydroxy-n-propyl group, A 3-hydroxy-n-propyl group, 1-hydroxy-n-butyl, 2-hydroxy-n-butyl, 3-hydroxy-n-butyl, 4-hydroxy-n-butyl, a 5-hydroxy-n-pentyl radical, a 6-hydroxy-n-hexyl group, etc. can be mentioned.

[0025] moreover, as an alkoxy group of the alkyl group of R6 in a formula (5-3) and the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-5 of R7 in a formula (5-4), and the letter of branching and the shape of a straight chain of carbon numbers 1-5, and the letter of branching For example, the radical which was illustrated about R6 and R7 in the formula (2-3) and formula (2-4) showing A in said formula (1-1) and which corresponds, respectively can be mentioned.

[0026] R9 shows the alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, its derivative or the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching independently of mutual. a formula (4-2) -- setting -- every -- And at least one of the R9 is this alicyclic hydrocarbon radical or its derivative, or any two R9 joins mutually together. The divalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20 or its derivative is formed with the carbon atom which each has combined. The R9 remaining shows the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching, the univalent alicyclic hydrocarbon radical of carbon numbers 4-20, or its derivative, and n is the integer of 0-2.

[0027] In a formula (4-2), the radical which was illustrated about R9 in a general formula (1-2) and which corresponds, respectively can be mentioned, for example as an alkyl group of the univalent alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 4-20 of R9, the divalent alicyclic hydrocarbon radical of the carbon numbers 4-20 which any two R9 combined and formed mutually and the shape of a straight chain of carbon numbers 1-4, and the letter of branching.

[0028] In a formula (4-2), it can set to said general formula (1-2) as a desirable radical expressed with -C(R9)₃, for example. - The radical expressed with the formula (3-1) illustrated about the desirable radical expressed with C(R9)₃, a formula (3-2), a formula (3-3), or a formula (3-4) can be mentioned.

[0029] As acid dissociation nature machine content resin in this invention, when it includes a norbornene system repeat unit, the resin containing both norbornene system repeat unit (4-1) and norbornene system repeat unit (4-2) is desirable.

[0030] In the acid dissociation nature machine content resin resin in this invention An acrylic (meta) repeat unit (1-1) and (meta) acrylic (meta) repeat units other than an acrylic repeat unit (1-2) It is called acrylic (meta) repeat unit". the following -- "-- others -- If it carries out, for example Acrylic-acid (meta) norbornyl, acrylic-acid (meta) isobornyl, Acrylic-acid tricyclo deca nil, acrylic-acid (meta) tetracyclo deca nil, (Meta) Acrylic-acid JISHIKURO pentenyl, acrylic-acid (meta) 1-adamantyl, (Meta) The acrylic ester which has polycyclic mold hydrocarbon frames, such as acrylic-acid 3-hydroxy-1-adamantyl and acrylic-acid (meta) 1-adamantyl methyl, (meta); (meta) Acrylic-acid carboxy norbornyl, (Meta) (Meta) Carboxyl group content ester which has the owner pons;type hydrocarbon frame of unsaturated carboxylic acid, such as acrylic-acid carboxy tricyclo deca nil and acrylic-acid (meta) carboxy tetracyclo deca nil;

[0031] A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) n-propyl, (Meta) Acrylic-acid n-butyl, acrylic-acid (meta) 2-methylpropyl, (Meta) Acrylic-acid 1-methylpropyl, acrylic-acid (meta) t-butyl,

(Meta) Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid 3-hydroxypropyl, acrylic-acid (meta) cyclo propyl, (Meta) Acrylic-acid cyclopentyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid 4-methoxy cyclohexyl, acrylic-acid (meta) 2-cyclopenthyloxy carbonylethyl, (Meta) Acrylic ester (meta); alpha-hydroxy methylacrylic acid methyl without polycyclic mold hydrocarbon frames, such as acrylic-acid 2-cyclohexyloxy carbonylethyl and acrylic-acid (meta) 2-(4-methoxy cyclohexyl) oxy-carbonylethyl, (Meta) alpha-hydroxy methylacrylic acid ethyl, alpha-hydroxy methylacrylic acid n-propyl, alpha-hydroxy methylacrylic acid ester, such as alpha-hydroxy methylacrylic acid n-butyl; (meta) Acrylic-acid 2-carboxy ethyl, Acrylic-acid 2-carboxy propyl, acrylic-acid (meta) 3-carboxy propyl, (Meta) (Meta) Monofunctional nature monomers, such as carboxyl group content (meta) acrylic ester without the polycyclic mold hydrocarbon frame of unsaturated carboxylic acid, such as acrylic-acid 4-carboxy butyl and acrylic-acid (meta) 4-carboxy cyclohexyl, and [0032] 1, 2-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 3-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, The polyfunctional (meta) acrylic ester which has polycyclic mold hydrocarbon frames, such as 1, 4-adamantane JIORUJI (meta) acrylate, and tricyclo deca nil JIMECHIRORUJI (meta) acrylate; Methylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-hexane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 8-octane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 9-nonane JIORUJI (meta) acrylate, 1, 4-bis(2-hydroxypropyl) BENZENJI (meta) acrylate, The repeat unit in which polymerization nature unsaturated bonds, such as polyfunctional monomers, such as acrylic ester (meta) without owner pons type hydrocarbon frames, such as 1 and 3-bis(2-hydroxypropyl) BENZENJI (meta) acrylate, cleft can be mentioned.

[0033] In the acid dissociation nature machine content resin resin in this invention A norbornene system repeat unit (4-1) and norbornene system repeat units other than a norbornene system repeat unit (4-2) It is called norbornene system repeat unit". the following -- "-- others -- If it carries out, for example Norbornene (namely, bicyclo [2.2.1] hept-2-en), A 5-methyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-ethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-n-butyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en, a 5-hydroxy bicyclo [2.2.1] hept-2-en, A 5-hydroxymethyl bicyclo [2.2.1] hept-2-en and tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-ethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-n-butyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-hydroxy tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, a 10] dodeca-3-en, and 8-hydroxymethyl tetracyclo [-- 4. -- 4.0.12, 5.17, a 10] dodeca-3-en, and [0034] 8-fluoro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-fluoro methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-difluoromethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-trifluoromethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8 and 8-difluoro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8 and 9-difluoro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8 and 8-bis (trifluoromethyl) tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8 and 9-bis(trifluoromethyl) tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8-methyl-8-trifluoromethyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8, 8, 9, and 9-tetrafluoro tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10] dodeca-3-en, 8, 8, 9, and 9-tetrakis (trifluoromethyl) tetracyclo [4. The repeat unit in which polymerization nature unsaturated bonds, such as 4.0.12, 5.17, and a 10] dodeca-3-en, cleft can be mentioned.

[0035] as other repeat units -- a dicyclopentadiene and tricyclo [-- 5. -- 2.1.02 and a 6] deca-8-en -- tricyclo [-- 5. -- 2.1.02, a 6] deca-3-en, and tricyclo [-- 4. -- 4.0.12 and a 5] undeca-3-en -- tricyclo [-- 6. -- 2.1.01, a 8] undeca-9-en, and tricyclo [-- 6. -- 2.1.01 and a 8] undeca-4-en -- Tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10.01, 6] dodeca-3-en, 8-methyl tetracyclo [4. 4.0.12, 5.17, 10.01, 6] dodeca-3-en, PENTA cyclo [6. 5.1.13, 6.02, 7.09, 13] pen TADEKA-4-en, PENTA cyclo [-- 7. -- 4.0. -- other monofunctional nature monomer; (meta) acrylonitrile which has polycyclic mold hydrocarbon frames, such as 12, 5.19, 12.08, and a 13] pen TADEKA-3-en, -- alpha-chloro acrylonitrile, croton nitril, mallein nitril, Unsaturated nitrile compounds, such as fumaronitrile, mesa KONNITORIRU, SHITORAKONNITORIRU, and ITAKON nitril; (meta) Acrylamide, N and N-dimethyl (meta) acrylamide, a croton amide, a mallein amide, Partial saturation amide compound; N-(meta) acryloyl morpholine, such as a fumaric amide, mesa KONAMIDO, SHITORAKONAMIDO, and an ITAKON amide, N-vinyl-epsilon caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, vinylpyridine, Other nitrogen-containing vinyl compounds, such as a vinyl imidazole; (meta) unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a citraconic acid, and mesaconic acid, can be mentioned. In this invention, an acrylic (meta) repeat unit, a norbornene system repeat unit, and other repeat units can be independent respectively, or can exist two or more sorts.

[0036] the acid dissociation nature machine content resin in this invention -- setting -- the content of an acrylic (meta) repeat unit -- usually -- 30-100-mol % -- desirable -- 50-100-mol % -- it is 60-100-mol % still more preferably. In this case, there is an inclination for the resolution of a resist to fall [the content of an

acrylic (meta) repeating unit] less than [30 mol %].

[0037] moreover, the content of a norbornene system repeating unit -- usually -- 0-50-mol % -- desirable -- 0-40-mol % -- it is 0-35-mol % still more preferably. In this case, when the content of a norbornene system repeating unit surpasses 50-mol %, there is an inclination for the resolution of a resist to fall. moreover, the content of other repeat units -- all repeat units -- receiving -- usually -- less than [50 mol %] -- it is less than [30 mol %] preferably.

[0038] Radical polymerization initiators, such as hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide, and an azo compound, can be used for the acid dissociation nature machine content resin in this invention for the polymerization nature partial saturation monomer corresponding to each of that repeat unit, and it can manufacture them by carrying out a polymerization under existence of a chain transfer agent and in a suitable solvent if needed, for example. As a solvent used for the above-mentioned polymerization, for example N pentane, n-hexane, Alkanes, such as n-heptane, n-octane, n-nonane, and n-Decan; A cyclohexane, Cycloalkanes, such as cycloheptane, cyclooctane, a decalin, and norbornane; Benzene, Aromatic hydrocarbon, such as toluene, a xylene, ethylbenzene, and a cumene; Chloro butane Hexamethylene jib ROMIDO BUROMO hexanes and dichloroethanes -- Halogenated hydrocarbon, such as a chlorobenzene; Ethyl acetate, n-butyl acetate, Ketones, such as saturation carboxylate; 2-butanone, such as acetic-acid i-butyl and methyl propionate, 4-methyl-2-pentanone, and 2-heptanone; ether, such as a tetrahydrofuran, dimethoxyethane, and diethoxy ethane, etc. can be mentioned. These solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. Moreover, 40-120 degrees C of reaction temperature in said polymerization are usually 50-90 degrees C preferably, and reaction time is usually 1 - 24 hours preferably for 1 to 48 hours.

[0039] the polystyrene equivalent weight average molecular weight (henceforth "Mw") by the gel permeation chromatography (GPC) of the acid dissociation nature machine content resin in this invention -- usually -- 1,000-100,000 -- desirable -- 1,000-50,000 -- it is 2,000-30,000 still more preferably. In this case, when there is an inclination for thermal resistance when Mw of resin considers as a resist less than by 1,000 to fall and 100,000 is surpassed on the other hand, there is an inclination for the development nature when considering as a resist to fall. moreover, the ratio (Mw/Mn) of Mw of resin, and the polystyrene conversion number average molecular weight (henceforth "Mn") by gel permeation chromatography (GPC) -- usually -- 1-5 -- it is 1-3 preferably.

[0040] The low molecular weight constituent which uses as a principal component the monomer by which the acid dissociation nature machine content resin of this invention is contained in the resin is 0.5 or less % of the weight to the above-mentioned whole resin in solid content conversion. It is 0.1 or less % of the weight still more preferably 0.2 or less % of the weight preferably. When 0.5 % of the weight is surpassed, at the time of resist storage, generating of a foreign matter is remarkable in a resist, spreading nonuniformity occurs at the time of resist spreading, or there is an inclination which a defect generates at the time of resist pattern formation. As a low molecular weight constituent which uses a monomer as a principal component, a dimer, a trimer, and oligomer are mentioned in addition to a monomer, and it is a 500 or less-Mw component suitably. The combination of chemical purification methods, such as rinsing and a **** extract, these chemical purification methods, and physical purification methods, such as ultrafiltration and centrifugal separation, etc. can remove a 500 or less-Mw component, and the high performance chromatography (HPLC) of resin can analyze it. In addition, acid dissociation nature machine content resin is so desirable that there are few impurities, such as a halogen and a metal, and, thereby, the sensibility when considering as a resist, resolution, process stability, a pattern configuration, etc. can be improved further.

[0041] The acid dissociation nature machine which exists in acid dissociation nature machine content resin is made to dissociate according to an operation of the acid generated by exposure, as a result, the exposure section of a resist coat serves as soluble at an alkali developer, and the radiation-sensitive acid generator which can be used for this invention has the operation which forms the resist pattern of a positive type. As a radiation-sensitive acid generator in this invention, an onium salt ghost, a halogen content compound, a diazoketone compound, a sulfone compound, a sulfonic-acid compound, etc. can be mentioned. As an example of these acid generators, triphenylsulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Triphenylsulfonium perfluoro-n-octane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1-(4-hydroxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(4-hydroxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, 1-(4-n-butoxy naphthalene-1-IRU) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, 1-(2-naphthalene-1-IRU-2-

oxo-ethyl) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n-butane sulfonate, The sulfonium salt which has aryl groups, such as 1-(2-naphthalene-1-IRU-2-oxo-ethyl) tetrahydro thio FENIUMU perfluoro-n-octane sulfonate, can be mentioned as a desirable thing.

[0042] In addition to the above-mentioned acid generator, as an example, diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, Diphenyliodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, diphenyliodonium perfluoro-n-octane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium perfluoro-n-octane sulfonate, Cyclohexyl and 2-oxocyclohexyl methyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, Dicyclohexyl and 2-oxocyclohexyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, 2-oxocyclohexyl dimethyl sulfonium trifluoromethane sulfonate, [0043] The trifluoromethane sulfonyloxy bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-nona fluoro-n-butane sulfonyloxy bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-perfluoro-n-octane sulfonyl bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, N-hydroxy SUKUSHIIMIDO trifluoromethane sulfonate, N-hydroxy SUKUSHIIMIDO nona fluoro-n-butane sulfonate, N-hydroxy SUKUSHI imide perfluoro-n-octane sulfonate, 1, and 8-naphthalene dicarboxylic acid imide trifluoromethane sulfonate etc. is desirable.

[0044] In this invention, an acid generator is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. the resin 100 weight section from a viewpoint from which the amount of the acid generator used secures the sensibility and development nature as a resist in this invention -- receiving -- usually -- 0.1 - 20 weight section -- it is 0.5 - 10 weight section preferably. In this case, there is an inclination which becomes [the amount of the acid generator used] the transparency over a radiation falling and being able to be hard to obtain a rectangular resist pattern if there is an inclination for sensibility and development nature to fall, under in the 0.1 weight section and 20 weight sections are surpassed on the other hand.

[0045] Various kinds of additives, such as an acid diffusion control agent, an alicycle group additive which has an acid dissociation nature machine, a surfactant, and a sensitizer, can be blended with the radiation-sensitive resin constituent of this invention if needed. The above-mentioned acid diffusion control agent is a component which has the operation which controls the diffusion phenomenon in the resist coat of the acid produced from an acid generator by exposure, and controls the chemical reaction in a non-exposing field which is not desirable. While the storage stability of the radiation-sensitive resin constituent obtained by blending such an acid diffusion control agent improves and the resolution as a resist improves further, line breadth change of the resist pattern by fluctuation of the length soaking time (PED) from exposure to a development can be suppressed, and the constituent which was extremely excellent in process stability is obtained. As the above-mentioned acid diffusion control agent, the nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with the exposure or heat-treatment in the formation process of a resist pattern is desirable. The compound expressed with the following type (7) as such a nitrogen-containing organic compound, for example (It is hereafter called "nitrogen-containing compound (b)".) The compound which has two nitrogen atoms in the same intramolecular (it is hereafter called "nitrogen-containing compound (b)".) The Pori amino compound and polymer (these are hereafter called collectively "nitrogen-containing compound (Ha)".) which have three or more nitrogen atoms An amide group content compound, an urea compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound, etc. can be mentioned.

[Formula 8]



(7)

a formula (7) -- setting -- every -- R11 shows the unsubstituted shape of a hydrogen atom, a permutation, or a straight chain, the letter of branching or an annular alkyl group, a permutation, an unsubstituted aryl group, a permutation, or an unsubstituted aralkyl radical independently of mutual.

[0046] As nitrogen-containing compound (b), for example n-hexylamine, n-heptyl amine, Monochrome (cyclo) alkylamines, such as n-octyl amine, n-nonyl amine, n-DESHIRU amine, and cyclohexylamine; G n butylamine, G n-pentylamine, G n-hexylamine, a G n-heptyl amine, A G n-octyl amine, a G n-nonyl amine, a G n-DESHIRU amine, JI (cyclo) alkylamines, such as cyclohexyl monomethylamine and dicyclohexylamine; Triethylamine, Tree n propylamine, tree n butylamine, tree n-pentylamine, Tree n-hexylamine, a tree n-heptyl amine, a tree n-octyl amine, A tree n-nonyl amine, a tree n-DESHIRU amine, cyclohexyl dimethylamine, The Tori (cyclo) alkylamines, such as methyl dicyclohexylamine and tricyclo

hexylamine; An aniline, Aromatic amine, such as N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, a diphenylamine, a triphenylamine, and a naphthylamine, can be mentioned.

[0047] As nitrogen-containing compound (b), for example Ethylenediamine, N and N, N', N'-tetramethylethylenediamine, Tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, A - diamino diphenyl ether, and 4 and 4', 4'-diamino benzophenone, A 4 and 4'-diamino diphenylamine, 2, and 2-bis(4-aminophenyl) propane, A 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1 and 3-bis[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, the bis(2-dimethylaminoethyl) ether, the bis(2-diethylaminoethyl) ether, etc. can be mentioned. As a nitrogen-containing compound (Ha), the polymer of polyethyleneimine, the poly allylamine, and 2-dimethylaminoethyl acrylamide etc. can be mentioned, for example.

[0048] As the above-mentioned amide group content compound, for example A N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-octyl amine, An N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-nonyl amine, a N-t-butoxy cull BONIRUJI-n-DESHIRU amine, N-t-butoxy cull BONIRUJI cyclohexylamine, an N-t-butoxycarbonyl-1-adamanthyl amine, An N-t-butoxycarbonyl-N-methyl-1-adamanthyl amine, An N and N-G t-butoxycarbonyl-1-adamanthyl amine, N, an N-G t-butoxycarbonyl-N-methyl-1-adamanthyl amine, N-t-butoxycarbonyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, N and N'-G t-butoxy KARUBONIRUHEKISA methylene diamine, N and N, and N'N'-tetra--t-butoxy KARUBONIRUHEKISA methylene diamine, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 7-diamino heptane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 8-diamino octane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 9-diamino nonane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 10-diamino decane, N and N'-G t-butoxycarbonyl -1, 12-diamino dodecane, N, N'-G t-butoxycarbonyl -4, 4'-diamino diphenylmethane, An N-t-butoxy cull BONIRUBENZU imidazole, N-t-butoxycarbonyl-2-methylbenzimidazol, Others [amino compounds /, such as N-t-butoxycarbonyl-2-phenyl benzimidazole / N-t-butoxycarbonyl group content], A formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, a propione amide, a benzamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned.

[0049] As the above-mentioned urea compound, urea, methyl urea, 1, and 1-dimethylurea, 1, 3-dimethylurea, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl urea, 1, 3-diphenyl urea, tree n-butyl thiourea, etc. can be mentioned, for example. As the above-mentioned nitrogen-containing heterocyclic compound, for example An imidazole, 4-methyl imidazole, Imidazole derivatives, such as 4-methyl-2-phenylimidazole and benzimidazole 2-phenyl benzimidazole; A pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, a 2-methyl-4-phenyl pyridine, Nicotine, a nicotinic acid, nicotinamide, a quinoline, 4-hydroxyquinoline, Pyridines, such as 8-oxyquinoline and an acridine; Others [piperazines /, such as a piperazine and 1-(2-hydroxyethyl) piperazine,], Pyrazine, a pyrazole, pyridazine, kino ZARIN, a pudding, a pyrrolidine, A piperidine, 3-piperidino -1, 2-propanediol, a morpholine, 4-methyl morpholine, 1, 4-dimethyl piperazine, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] An octane etc. can be mentioned.

[0050] Nitrogen-containing compound (b), an amide group content compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound, etc. are desirable among these nitrogen-containing organic compounds. Moreover, the above-mentioned acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0051] Moreover, the alicycle group additive which has the above-mentioned acid dissociation nature machine is a component which shows the operation which improves further an adhesive property with dry etching resistance, a pattern configuration, and a substrate etc. As such an alicycle group additive, for example 1-adamantane carboxylic-acid t-butyl, 1-adamantane carboxylic-acid t-butoxy carbonylmethyl, 1, 3-adamantane dicarboxylic acid G t-butyl, 1-adamantane acetic-acid t-butyl, 1-adamantane acetic-acid t-butoxy carbonylmethyl, Adamantane derivatives, such as 1 and 3-ADAMANTANJI acetic-acid G t-butyl; Deoxycholic acid t-butyl, Deoxycholic acid t-butoxy carbonylmethyl, deoxycholic acid 2-ethoxyethyl, Deoxycholic acid 2-cyclohexyloxy ethyl, deoxycholic acid 3-oxocyclohexyl, Deoxycholate, such as deoxycholic acid tetrahydropyranyl and deoxycholic acid mevalonolactone ester; Lithocholic acid t-butyl, Lithocholic acid t-butoxy carbonylmethyl, lithocholic acid 2-ethoxyethyl, Lithocholic acid ester, such as lithocholic acid 2-cyclohexyloxy ethyl, lithocholic acid 3-oxocyclohexyl, lithocholic acid tetrahydropyranyl, and lithocholic acid mevalonolactone ester, can be mentioned. These alicycle group additives are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0052] Moreover, the above-mentioned surfactant is a component which shows the operation which improves spreading nature, striae SHON, development nature, etc. As such a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearylether, the polyoxyethylene oleyl ether,

Polyoxyethylene n-octyl phenyl ether, the polyoxyethylene n-nonylphenyl ether, By the following trade name besides the Nonion system surfactants, such as a polyethylene-glycol JIRAU rate and polyethylene-glycol distearate KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) and poly flow No.75 -- said -- No.95 (product made from Kyoeisha Chemistry) -- EFUTOPPU EF301, said EF303, said EF352 (product made from TOKEMU Products), the megger facsimile F171 -- said -- F173 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) -- Fluorad FC430, said FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710 and Sir chlorofluocarbon S-382 -- said -- SC-101 -- said -- SC-102 -- said -- SC-103 -- said -- SC-104 -- said -- SC-105 -- said -- SC-106 (Asahi Glass Co., Ltd. make) etc. can be mentioned. These surfactants are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0053] Moreover, the above-mentioned sensitizer absorbs the energy of a radiation, transmits the energy to an acid generator, shows the operation which increases the amount of generation of an acid by that cause, and has the effectiveness of raising the sensibility over which only a radiation-sensitive resin constituent is covered. As such a sensitizer, acetophenones, benzophenones, naphthalene, a biacetyl, eosine, a rose bengal, pyrenes, anthracene, and phenothiazins can be mentioned. These sensitizers are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. Moreover, by blending a color or a pigment, the latent image of the exposure section can be made to be able to visualize, the effect of the halation at the time of exposure can be eased, and an adhesive property with a substrate can be improved by blending an adhesion assistant. Furthermore, as additives other than the above, the alkali fusibility resin mentioned later, the low-molecular alkali solubility control agent which has the protective group of acid dissociation nature, an antihalation agent, a preservation stabilizing agent, a defoaming agent, etc. can be mentioned.

[0054] After usually dissolving in a solvent so that total-solids concentration may usually become 10 - 25 % of the weight preferably five to 50% of the weight on the occasion of the use, the radiation-sensitive resin constituent of this invention is filtered with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, and is prepared as a constituent solution. As a solvent used for preparation of the above-mentioned constituent solution For example, 2-butanone, 2-pentanone, 3-methyl-2-butanone, 2-hexanone, 4-methyl-2-pentanone, 3-methyl-2-pentanone, The ketones of the shape of a straight chain, such as 3 and 3-dimethyl-2-butanone, 2-heptanone, and 2-octanone, and the letter of branching; Cyclopentanone, 3-methyl cyclopentanone, a cyclohexanone, 2-methylcyclohexanone, Annular ketones, such as 2, 6-dimethyl cyclohexanone, and an isophorone; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono--n-propyl ether acetate, Propylene glycol mono--i-propyl ether acetate, propylene glycol mono--n-butyl ether acetate, Propylene glycol mono--i-butyl ether acetate, propylene glycol mono--sec-butyl ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol mono--t-butyl ether acetate; 2-hydroxy methyl propionate, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy propionic-acid n-propyl, 2-hydroxy propionic-acid i-propyl, 2-hydroxy propionic-acid n-butyl, 2-hydroxy propionic-acid i-butyl, 2-hydroxy propionic-acid sec-butyl, 2-hydroxy propionic-acid alkyls, such as 2-hydroxy propionic-acid t-butyl; 3-methoxy methyl propionate, [0055] besides 3-alkoxy propionic-acid alkyls, such as 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, and 3-ethoxy ethyl propionate N-propyl alcohol, i-propyl alcohol, n-butyl alcohol, T-butyl alcohol, a cyclohexanol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol mono--n-propyl ether, Ethylene glycol mono--n-butyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene glycol-di-n-propyl ether, Diethylene glycol-di-n-butyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol mono--n-propyl ether acetate, Propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, The propylene glycol mono--n-propyl ether, toluene, a xylene, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ethoxy ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, 3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, ethyl acetate, n-propyl acetate, N-butyl acetate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, methyl pyruvate, Pyruvic-acid ethyl, N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, benzyl ethyl ether, di-n-hexyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, A caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, etc. can be mentioned.

[0056] These solvents are independent, or although two or more sorts can be mixed and used, the ketones of the shape of a straight chain and the letter of branching, annular ketones, propylene glycol monoalkyl ether acetate, 2-hydroxy propionic-acid alkyls, 3-alkoxy propionic-acid alkyls, gamma-butyrolactone, etc. are desirable above all.

[0057] Especially the radiation-sensitive resin constituent of this invention is useful as a chemistry

magnification mold resist excellent in storage stability. In a chemistry magnification mold resist, according to an operation of the acid generated from the acid generator by exposure, the acid dissociation nature machine in resin dissociates, and a carboxyl group is produced, consequently the solubility over the alkali developer of the exposure section of a resist becomes high, and this exposure section is dissolved by the alkali developer, it is removed, and the resist pattern of a positive type is obtained. In case a resist pattern is formed from the radiation-sensitive resin constituent of this invention, after forming a resist coat and heat-treating beforehand by the case by applying a constituent solution on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, with proper spreading means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, (henceforth "PB"), it exposes on this resist coat so that a predetermined resist pattern may be formed. Although a visible ray, ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, a charged-particle line, etc. are used as a radiation used in that case according to the class of acid generator used, selecting suitably, the far ultraviolet rays represented by a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), or F2 excimer laser (wavelength of 157nm) are desirable. In this invention, heat-treating after exposure (henceforth "PEB") is desirable. By this PEB, the dissociative reaction of an acid dissociation nature machine advances smoothly. Although the heating conditions of PEB change with the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, they are usually 50-170 degrees C preferably 30-200 degrees C.

[0058] In order to pull out the potentia of a radiation-sensitive resin constituent in this invention to the maximum extent, For example, in order to prevent the effect of the basic impurity which can also form the antireflection film of an organic system or an inorganic system on the substrate used, and is contained in an environmental ambient atmosphere as indicated by JP,6-12452,B etc., For example, a protective coat can also be prepared on a resist coat, or these techniques can also be used together as indicated by JP,5-188598,A etc. Subsequently, a predetermined resist pattern is formed by developing the exposed resist coat using an alkali developer. As the above-mentioned alkali developer, for example A sodium hydroxide, a potassium hydroxide, A sodium carbonate, silicic-acid sodium, meta-silicic-acid sodium, aqueous ammonia, Ethylamine, n propylamine, diethylamine, G n propylamine, Triethylamine, methyl diethylamine, ethyl dimethylamine, Triethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, a pyrrole, The alkaline water solution which dissolved at least one sort of alkaline compounds, such as piperidine, choline, 1, 8-diazabicyclo-[5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo-[4.3.0]-5-nonene, is desirable. The concentration of the alkaline above-mentioned water solution is usually 10 or less % of the weight. In this case, if the concentration of an alkaline water solution surpasses 10 % of the weight, a non-exposed area is [a possibility of dissolving in a developer] and is not desirable, either.

[0059] Moreover, an organic solvent can also be added in the alkaline above-mentioned water solution. As the above-mentioned organic solvent, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl i-butyl ketone, Cyclopentanone, a cyclohexanone, 3-methyl cyclopentanone, Ketones, such as 2 and 6-dimethyl cyclohexanone; Methyl alcohol, Ethyl alcohol, n-propyl alcohol, i-propyl alcohol, n-butyl alcohol, t-butyl alcohol, cyclopentanol, Alcohols, such as cyclohexanol, 1, 4-hexandiol, 1, and 4-hexane dimethylol; A tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane; aromatic hydrocarbon, such as ester; toluene, such as ethyl acetate, n-butyl acetate, and acetic-acid i-amyl, and a xylene, a phenol, acetylacetone, dimethylformamide, etc. can be mentioned. These organic solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them. Below 100 capacity % of the amount of the organic solvent used is desirable to an alkaline water solution. In this case, when the amount of the organic solvent used surpasses 100 capacity %, development nature falls and there is a possibility that the development remainder of the exposure section may increase. Moreover, optimum dose addition of the surfactant etc. can also be carried out at the alkaline above-mentioned water solution. In addition, after developing negatives with an alkali developer, generally it washes with water and dries.

[0060]

[Example] Hereafter, an example is given and the gestalt of operation of this invention is explained still more concretely. Here, the section is weight criteria unless it mentions specially. Each measurement and evaluation in an example and the example of a comparison were performed by the following approach.

(1) Mw : it measured using the GPC column (two G2000HXL(s), one G3000HXL, and one G4000HXL) by TOSOH CORP. with the gel permeation chromatography (GPC) which makes mono dispersion polystyrene a criterion on analysis conditions with a flow rate tetrahydrofuran [a part for /and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml], and a column temperature of 40 degrees C.

(2) The amount of the low molecular weight constituent which uses a monomer as a principal component : GL Sciences Intersil It measured with high performance chromatography (HPLC) on the analysis conditions

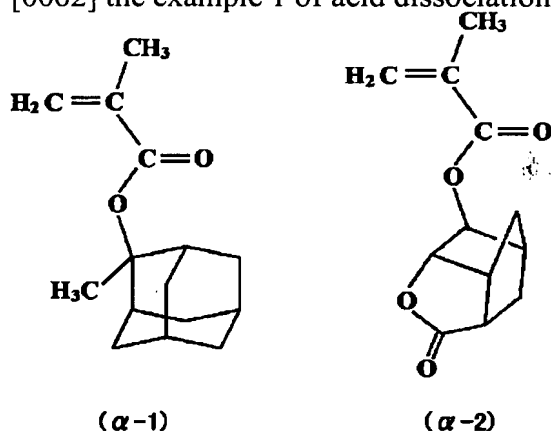
of a phosphoric-acid water solution using the ODS-25micrometer column (4.6mm phix250mm) flow rate elution solvent acrylonitrile of 1.0ml / [a part for /, and] 0.1%.

(3) The foreign matter in liquid : it measured on the analysis conditions for flow rate/of 10ml using Rion particle counter KL-20A about the foreign matter of 0.25 micrometers, 0.30 micrometers, 0.50 micrometers, and 1.0-micrometer size. After preparing the resist according to the presentation of Table 1 and removing a foreign matter for the foreign matter of 0.25-micrometer size to 200 pieces / 10ml or less among the foreign matters of the above-mentioned size, the sample was kept in 5 degrees C and change of a foreign matter with time was pursued.

[0061] Sensibility : (4) Use as a substrate the silicon wafer (ARC25) in which ARC25 (product made from Bruwer Science (Brewer Science)) film of 820 micrometers of thickness was formed on the front face. A class product solution is applied with a spin coat on a substrate. On a hot plate On the resist coat of 0.34 micrometers of thickness which formed by performing PB on the conditions shown in Table 2, it exposed through the mask pattern with the ArF excimer laser aligner (the lens numerical aperture 0.55, exposure wavelength of 193nm) by NIKON CORP. Then, after performing PEB on the conditions shown in Table 2, with 2.38% of the weight of the tetramethylammonium hydroxide water solution, at 25 degrees C, negatives were developed for 60 seconds, and it rinsed, it dried, and the resist pattern of a positive type was formed. At this time, light exposure which forms Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) with a line breadth of 0.16 micrometers in the line breadth of 1 to 1 was made into the optimal light exposure, and this optimal light exposure was made into sensibility.

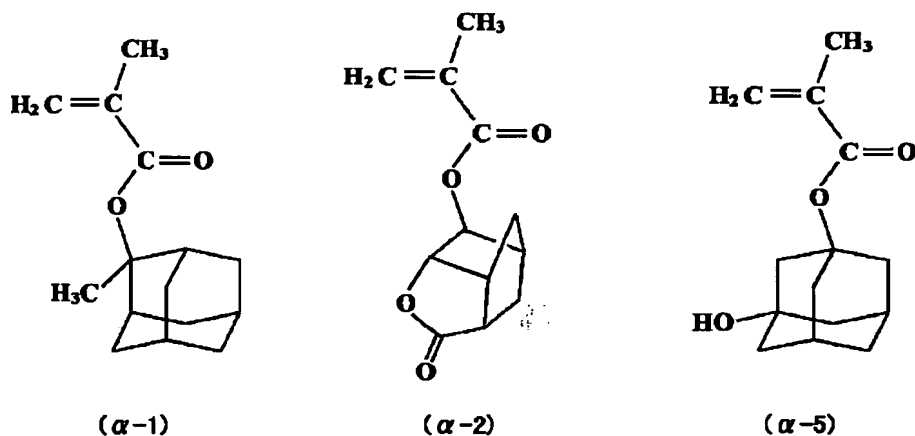
(5) Resolution : the dimension of the minimum resist pattern resolved with the optimal light exposure was made into resolution.

[0062] the example 1 of acid dissociation nature machine content resin composition -- [Formula 9]



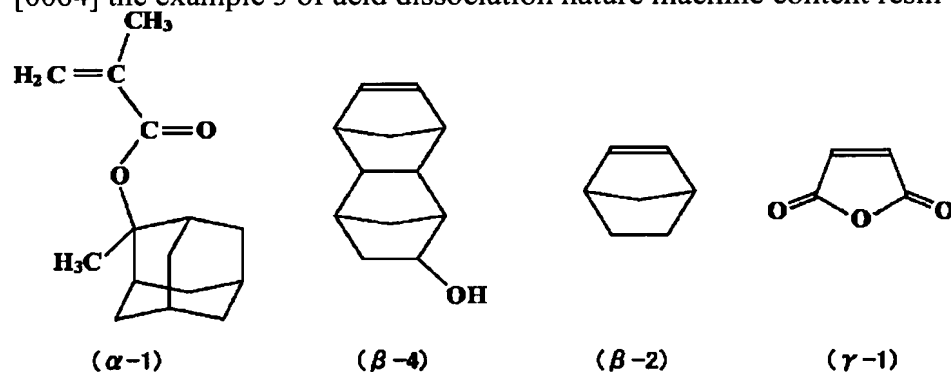
41.95g [of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-1)] (alpha-1) (45-mol %), 48.63g [of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-2)] (alpha-2) (55-mol %), and azobisiso valeric-acid methyl 2.28g was dissolved in 2-butanone 181.15g, and the monomer solution was prepared. Independently, 2-butanone 88.8g was put into the three necked flask with a capacity of 500ml, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. Then, it held at 80 degrees C, stirring a reaction solution, and the above-mentioned monomer solution was dropped over 2 hours from the tap funnel, it heated for further 3 hours and the polymerization was carried out. After polymerization termination, water cooling of the reaction solution was carried out, it cooled at 30 degrees C or less, and it supplied in methanol 1,370g and the depositing white powder was carried out the ** exception. Then, after repeating the actuation which is mixed with methanol 1,250g and washes white powder 3 times and carrying out it a ** exception, it dried at 50 degrees C for 17 hours, and 59g (65 % of the weight of yield) of resin of white powder was obtained. The content of each repeat unit to which Mw is 13,500 and originates in a compound (alpha-1) and a compound (alpha-2) of this resin was 40.8/59.2 (mol %) of copolymers. The residual monomer to which the residual monomer originating in a compound (alpha-1) originates in a compound (alpha-2) 0.02% of the weight was 0.01 % of the weight to the obtained whole resin. Let this resin be resin (A-1).

[0063] the example 2 of acid dissociation nature machine content resin composition -- [Formula 10]



22.01g [of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-1)] (alpha-1) (48-mol %), 12.39g [of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-2)] (alpha-2) (28.5-mol %), and 3-hydroxy adamantyl methacrylate (alpha-5) 10.87g (23.5-mol %) and azobisiso valeric-acid methyl 1.80g were dissolved in 2-butanone 60.21g, and the monomer solution was prepared. Independently, 2-butanone 43.89g was put into the three necked flask with a capacity of 500ml, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. Then, it held at 80 degrees C, stirring a reaction solution, and the above-mentioned monomer solution was dropped over 2 hours from the tap funnel, it heated for further 3 hours and the polymerization was carried out. After polymerization termination, water cooling of the reaction solution was carried out, it cooled at 30 degrees C or less, and it supplied in methanol 800g and the depositing white powder was carried out the ** exception. Then, after repeating twice the actuation which is mixed with methanol 720g and washes white powder and carrying out it a ** exception, it dried at 50 degrees C for 17 hours, and 34g (75 % of the weight of yield) of resin of white powder was obtained. The content of each repeat unit to which Mw is 11,000 and originates in a compound (alpha-1), a compound (alpha-2), and 3-hydroxy adamantyl methacrylate (alpha-5) of this resin was the copolymer of 44.5/30.3/25.2 (mol %). The residual monomer to which the residual monomer to which the residual monomer originating in a compound (alpha-1) originates in a compound (alpha-2) 0.05% of the weight originates in a compound (alpha-5) 0.07% of the weight was 0.5 or less % of the weight, and the monomer component was 0.5 or less % of the weight also as the whole. Let this resin be resin (A-2).

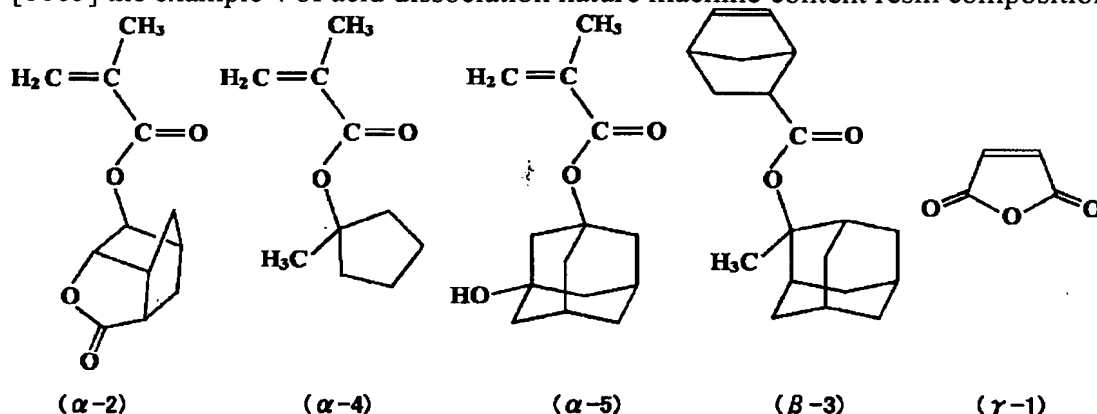
[0064] the example 3 of acid dissociation nature machine content resin composition -- [Formula 11]



76.23g (alpha-1) (30-mol %) of compounds expressed with the following type (alpha-1), 38.22g (beta-4) (21-mol %) of compounds expressed with the following type (beta-4), Weighing capacity of the norbornene (beta-2) 13.34g (13-mol %), 37.22g [of maleic anhydrides] (gamma-1) (36-mol %), and azobisiso valeric-acid methyl 33.00g is carried out to a three necked flask with a capacity of 500ml. It dissolved in tetrahydrofuran 165g and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. Then, it held at 65 degrees C, stirring a reaction solution, and it heated for 8 hours and the polymerization was carried out. After polymerization termination, water cooling of the reaction solution was carried out, it cooled at 30 degrees C or less, and it supplied in n-heptane 3000g and the depositing white powder was carried out the ** exception. Then, after repeating the actuation which is mixed with n-heptane 1000g and washes white powder 3 times and carrying out it a ** exception, it dried at 50 degrees C for 17 hours, and 118g (60 % of the weight of yield) of resin of white powder was obtained. the monomer to which Mw is 5,800 and, as for

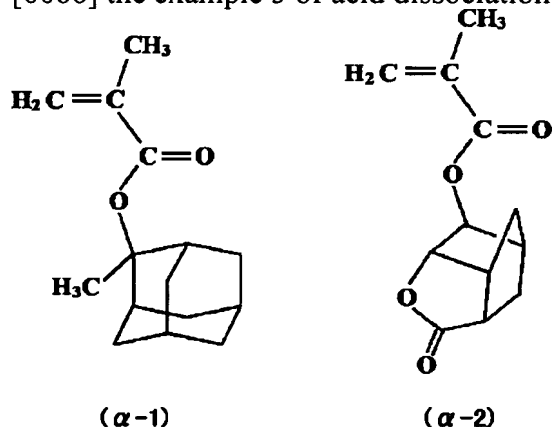
this resin, originates in a compound (alpha-1) -- the inside of resin -- 33-mol % -- it was the introduced copolymer. The sum total of a residual monomer with which the residual monomer originating in a compound (alpha-1) originates in 0.05 % of the weight and a compound (alpha-1), a compound (beta-4), norbornene (beta-2), and a maleic anhydride (gamma-1) was 0.5 or less % of the weight, and the monomer component was 0.5 or less % of the weight also as the whole. Let this resin be resin (A-3).

[0065] the example 4 of acid dissociation nature machine content resin composition -- [Formula 12]



18.02g (alpha-2) (20-mol %) of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-2), 13.64g (alpha-4) (20-mol %) of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-4), 28.82g (beta-3) (25-mol %) of compounds expressed with the above-mentioned formula (beta-3), 3-hydroxy adamantyl methacrylate (alpha-5) 9.58g (ten-mol %), Weighing capacity of the 9.94g [of maleic anhydrides] (gamma-1) (25-mol %) and azobisiso valeric-acid methyl 9.33g was carried out to the three necked flask with a capacity of 500ml, it dissolved in 2-butanone 200g, and the nitrogen purge was performed for 30 minutes. Then, it held at 75 degrees C, stirring a reaction solution, and it heated for 6 hours and the polymerization was carried out. After polymerization termination, water cooling of the reaction solution was carried out, it cooled at 30 degrees C or less, and it supplied in n-heptane 560g and the depositing white powder was carried out the ** exception. Then, after repeating twice the actuation which is mixed with isopropanol 240g and washes white powder and carrying out it a ** exception, it dried at 50 degrees C for 17 hours, and 54g (60 % of the weight of yield) of resin of white powder was obtained. the monomer to which the monomer to which Mw is 11,500 and, as for this resin, originates in a compound (beta-3) originates in 19-mol % and a compound (alpha-4) in resin -- the inside of resin -- ten-mol % -- it was the introduced copolymer. The sum total of a residual monomer with which the residual monomer originating in a compound (alpha-2) originates in 0.05 % of the weight and a compound (alpha-2), a compound (alpha-4), (beta-3), (alpha-5), and (gamma-1) was below 0.5% weight, and the monomer component was 0.5 or less % of the weight also as the whole. Let this resin be resin (A-4).

[0066] the example 5 of acid dissociation nature machine content resin composition -- [Formula 13]



41.95g [of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-1)] (alpha-1) (45-mol %), 48.63g [of compounds expressed with the above-mentioned formula (alpha-2)] (alpha-2) (55-mol %), and azobisiso valeric-acid methyl 2.28g was dissolved in 2-butanone 181.15g, and the monomer solution was prepared. Independently, 2-butanone 88.8g was put into the three necked flask with a capacity of 500ml, and

the nitrogen purge was performed for 30 minutes. Then, it held at 80 degrees C, stirring a reaction solution, and the above-mentioned monomer solution was dropped over 2 hours from the tap funnel, it heated for further 3 hours and the polymerization was carried out. After polymerization termination, water cooling of the reaction solution was carried out, it cooled at 30 degrees C or less, and it supplied in methanol 1,370g and the depositing white powder was carried out the ** exception. Then, after carrying out once actuation which is mixed with methanol 1,250g and washes white powder and carrying out it a ** exception, it dried at 50 degrees C for 17 hours, and 60g (65 % of the weight of yield) of resin of white powder was obtained. The content of each repeat unit to which Mw is 13,350 and originates in a compound (alpha-1) and a compound (alpha-2) of this resin was 41.1/58.9 (mol %) of copolymers. The residual monomer to which the residual monomer originating in a compound (alpha-1) originates in a compound (alpha-2) 0.51% of the weight was 0.23 % of the weight. Let this resin be resin (A-5).

[0067] Various evaluations were performed about the class product solution which consists of a component shown in examples 1-4 and example of comparison 1 table 1. An evaluation result is shown in Table 1 and 2. Components other than polymer (A-1) - (A-5) in Table 1 are as follows.

acid generator B-1:1-(4-n-butoxy naphthyl) tetrahydro thio FENIUMUNONA fluoro-n- the butane sulfonate acid diffusion control agent C-1:2-phenyl benzimidazole -- solvent D-1:propylene-glycol-monomethyl-ether acetate D-2:2-heptanone [0068]

[Table 1]

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
樹脂					
A-1	100	-	-	-	-
A-2	-	100	-	-	-
A-3	-	-	100	-	-
A-4	-	-	-	100	-
A-5	-	-	-	-	100
酸発生剤					
B-1	5	5	5	5	5
酸拡散制御剤					
C-1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
溶剤					
D-1	450	450	450	450	450
D-2	150	150	150	150	150

[0069]

[Table 2]

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
製膜条件					
レジスト膜厚 (μm)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
基板の種類	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25
PB					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	120	120	120	120	120
時間 (秒)	90	90	90	90	90
PEB					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	110	110	110	110	110
時間 (秒)	90	90	90	90	90
特性評価					
感度 (J/m^2)	200	210	203	211	202
解像度 (μm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
異物					
初期値	35	49	35	39	39
5 $^{\circ}\text{C}$, 30日保存後	69	62	80	66	8560

[0070]

[Effect of the Invention] Since the low molecular weight constituent which uses as a principal component the monomer in the acid dissociation nature machine content resin which is alkali insolubility or alkali poor solubility, and serves as alkali soluble according to an operation of an acid is 0.5 or less % of the weight to the above-mentioned whole resin, the radiation-sensitive resin constituent of this invention excels [low molecular weight constituent] in solid content conversion during storage at storage stability with little generating of a foreign matter. Moreover, as a chemistry magnification mold resist which induces the far ultraviolet rays represented by an activity beam of light (wavelength of 248nm), for example, a KrF excimer laser, or the ArF excimer laser (wavelength of 193nm), it excels in resolution, and, moreover, excels also in sensibility, dry etching resistance, and a pattern configuration, and excels in the preservation stability (foreign matter) in a resist, and can be used very suitable for manufacture of the integrated circuit device expected that detailed-ization will advance increasingly from now on.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-270788
(P2003-270788A)

(43)公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	4 J 1 0 0
20/28		20/28	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 16 頁)			

(21)出願番号 特願2002-73000(P2002-73000)

(22)出願日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(71)出願人 000004178
J S R株式会社
東京都中央区築地五丁目6番10号
(72)発明者 岡本 健司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 黒川 光雄
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(74)代理人 100100251
弁理士 和気 操

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストに要求される基本性能を満たすとともに、レジスト保管時に異物の発生、増加が起こらない。

【解決手段】 アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有し、上記酸解離性基含有樹脂は該樹脂中に含まれるモノマーを主成分とする低分子量成分が固形分換算にて上記樹脂全体に対して0.5重量%以下であることを特徴とする。

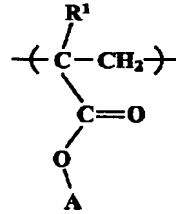
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、前記酸解離性基含有樹脂は該樹脂中に含まれるモノマーを主成分とする低分子量成分が固形分換算にて前記酸解離性基含有樹脂全体に対して0.5重量%以下であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

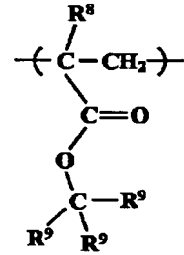
【請求項2】 前記低分子量成分は分子量500以下であることを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】 前記酸解離性基含有樹脂は、下記式(1-1)および式(1-2)から選ばれる少なくとも一つの繰返し単位を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

* 【化1】



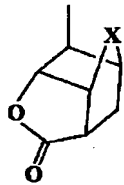
(1-1)



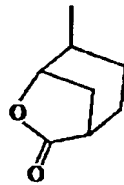
(1-2)

式(1-1)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、Aは下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)または式(2-5)で表される基を示す。

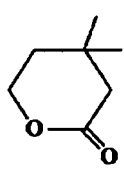
【化2】



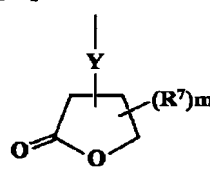
(2-1)



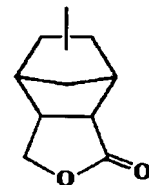
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

式(2-1)において、Xはメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、

式(2-3)において、 R^6 は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、

式(2-4)において、 R^7 は炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、Yは単結合またはメチレン基を示し、mは0~4の整数であり、

式(1-2)において、 R^8 は水素原子またはメチル基を示し、各 R^9 は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ R^9 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^9 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^9 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、特にKrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして

好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、KrFエキシマレーザ(波長248nm)あるいはArFエキシマレーザ(波長193nm)に代表される短波長の放射線を用いたリソグラフィ技術が多用されている。このようなエキシマレーザによる照射に適したレジストとして、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する成分(以下、「感放射線性酸発生剤」という。)とによる化学増幅効果を利用したレジスト(以下、「化学増幅型レジスト」という。)が数多く提案されている。

【0003】化学増幅型レジストの一例として、従来のフェノール系樹脂をベースとする樹脂よりも放射線透過性に優れ、かつドライエッチング耐性が改善されたものとして、レジスト中の樹脂成分に脂肪族環を導入する方法が知られている(例えば特開平7-234511号公報等)。また、ArFエキシマレーザ光に対して透明性が高く、かつ高解像性を有するとともに、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性および基板との密着性に優れるレジストパターンを形成しうる化学増幅型のポジ型レジスト組成物として、ラクトン環含有橋かけ飽和多環式炭化水素基をエステル部分にもつアクリル酸エ

ステルまたはメタクリル酸エステルから誘導される単位を主鎖に有する樹脂を用いた化学増幅型レジストが知られている（特開2001-242627号公報）。

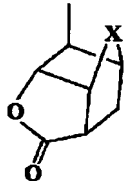
【0004】従来の化学増幅型レジストは、ドライエッチング耐性を改善するために、大きな脂肪族環を有する（メタ）アクリレートモノマーを溶媒中でラジカル重合させて酸解離性基含有樹脂を得ている。また、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本性能を満足させるため、得られたレジストを精密ろ過等して微小の異物を除去して感放射線性樹脂組成物としている。

【0005】

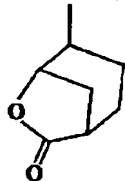
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、精密ろ過等して微小の異物を除去したレジストであっても、保存安定性に劣り、レジスト保管中に異物が発生し、増加する場合がある。この異物がレジストの微細化の妨げになり、歩留まりの低下等を引き起こしているという問題がある。特に集積回路素子における微細化の進行に伴い、レジスト保管中に発生する異物の除去は重要な課題となっている。本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、放射線に対する透明性が高く、感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストに要求される基本性能を満たすとともに、レジスト保管時に異物の発生、増加が起らない化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

【0006】

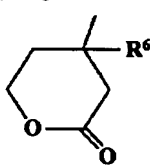
【課題を解決するための手段】本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸的作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有し、上記酸解離性基含有樹脂は該樹脂中に含まれるモノマーを主成分とする低分子量成分が固形分換算にて前記樹脂全体に対して0.5重量%以下であることを特徴とする。また、低分子量成分は分子量500以下であることを特徴とする。*



(2-1)



(2-2)



(2-3)

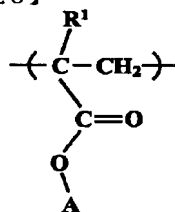
式(2-1)において、Xはメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、式(2-3)において、R⁶は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、式(2-4)において、R⁷は炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、Yは単結合またはメチレン基

*【0007】レジスト保管中に異物が発生し、増加する原因について研究したところ、酸解離性基含有樹脂のモノマーを主成分とする低分子量成分が関与していることが判明した。特に脂肪族環を有する（メタ）アクリレートモノマーは疎水性基を含むことから、レジストの溶媒に対して経時的に溶解状態が変化することが判明した。この変化は、肉眼では判断できないが、光散乱法により測定すると明らかに光散乱を生じさせる異物の発生・増加が認められ、モノマーを主成分とする低分子量成分を所定量以下に低下させると、異物の発生を抑えられることが分かった。本発明はかかる知見に基づくものである。

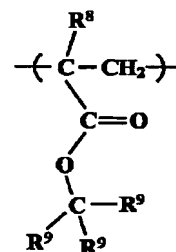
【0008】

【発明の実施の形態】酸解離性基含有樹脂について説明する。酸解離性基含有樹脂成分は、樹脂成分中に酸解離性基を有していればよく、下記式(1-1)および/または(1-2)で表される繰り返し単位を含有する酸解離性基含有樹脂を代表的な例として挙げるができる。

【化3】



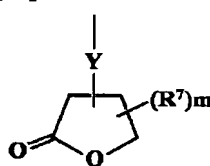
(1-1)



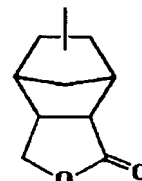
(1-2)

式(1-1)において、R¹は水素原子またはメチル基を示し、Aは下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)または式(2-5)で表される基を示す。

【化4】



(2-4)



(2-5)

を示し、mは0~4の整数であり、式(1-2)において、R⁸は水素原子またはメチル基を示し、各R⁹は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつR⁹の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR⁹が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂

環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^9 が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。

【0009】式(2-3)および式(2-4)において、 R^6 および R^7 の炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等を挙げることができる。

【0010】また、 R^6 および R^7 の炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基等を挙げることができる。

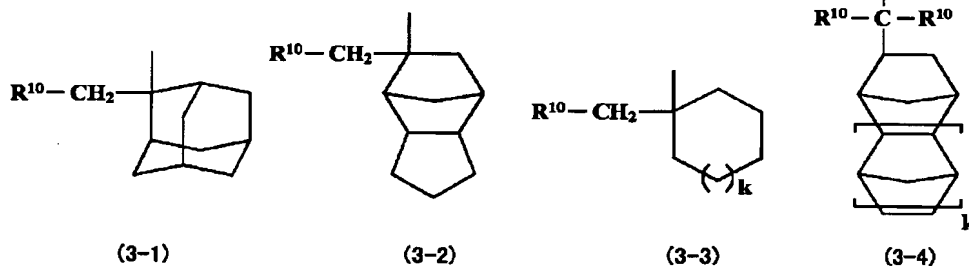
【0011】式(1-2)において、 R^9 の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基および何れか2つの R^9 が相互に結合して形成した炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロ*20

*ペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の多環型脂環式炭化水素に由来する基；これらの基を、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0012】また、 R^9 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等を挙げることができる。

【0013】式(1-2)において、 $-C(R^9)_3$ で表される好ましい基としては、例えば、下記式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)または式(3-4)で表される基等を挙げることができる。

【化5】



式(3-1)～(3-4)において、各 R^{10} は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基、または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基を示す。 k は0～2の整数を示す。

【0014】式(3-1)～(3-4)において、 R^{10} の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等を挙げることができる。

【0015】また、 R^{10} の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0016】また、 R^{10} の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、 n -ペンチルオキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

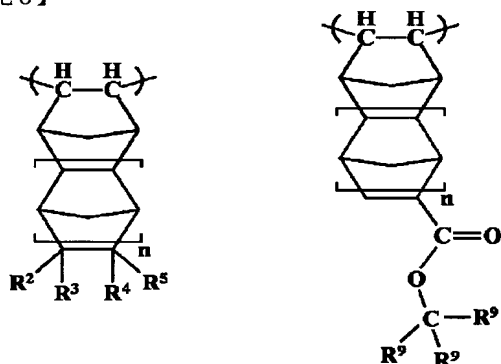
【0017】また、 R^{10} の炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシアエチル基、2-ヒドロキシアエチル基、1-ヒドロキシ- n -プロピル基、2-ヒドロキシ- n -プロピル基、3-ヒドロキシ- n -プロピル基、1-ヒドロキシ- n -ブチル基、2-ヒドロキシ- n -ブチル基、3-ヒドロキシ- n -ブチル基、4-ヒドロキシ- n -ブチル基、5-ヒドロキシ- n -ペンチル基、6-ヒドロキシ- n -ヘキシル基等を挙げることができる。

【0018】本発明における酸解離性基含有樹脂として

は、(メタ)アクリル系繰返し単位(1-1)と(メタ)アクリル系繰返し単位(1-2)との両者を含有する樹脂が好ましい。

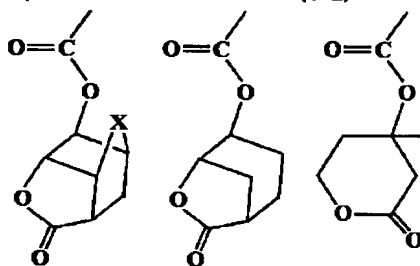
【0019】また、酸解離性基含有樹脂は、式(1-1)および/または式(1-2)で表される繰返し単位とともに、式(4-1)および/または式(4-2)で表される繰返し単位を含有することができる。式(4-1)および/または式(4-2)で表される繰返し単位を含有するときは、さらに無水マレイン酸の二重結合が開裂した繰返し単位をさらに含有することが好ましい。式(4-1)および式(4-2)で表される繰返し単位は、ノルボルネン骨格を有する化合物のノルボルネン環中の炭素-炭素二重結合が開裂した繰返し単位である。

【化6】



(4-1)

(4-2)

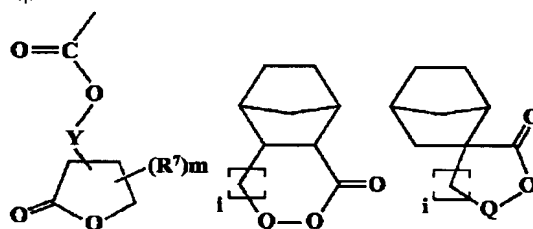


(5-1)

(5-2)

(5-3)

*



(5-4)

(5-5)

(5-6)

式(5-1)において、Xはメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示す。式(5-3)において、R⁶は水素原子、炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示す。式(5-4)において、R⁷は炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、Yは単結合またはメチレン基を示し、mは0~4の整数である。式(5-5)および式(5-6)において、Qはメチレン基またはカルボニル基を示し、iは0~2の整数を示す。

【0021】式(4-1)において、R²、R³、R⁴およびR⁵の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアル

*式(4-1)において、R²、R³、R⁴およびR⁵は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコシカルボニル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシル基、または下記式(5-1)、式(5-2)、式(5-3)もしくは式(5-4)で表される基を示すか、あるいはR²、R³、R⁴およびR⁵が互いに結合して、一般式(4-1)中の最下位のノルボルナン環とともに、下記式(5-5)もしくは式(5-6)で表される環状構造を形成しており、nは0~2の整数である。

【0020】

【化7】

ルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等を挙げることができる。

【0022】また、式(4-1)において、R²、R³、R⁴およびR⁵の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

【0023】また、式(4-1)において、R²、R³、

R^4 および R^5 の炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、 n -ペンチルオキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0024】また、式(4-1)において、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 の炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ- n -プロピル基、2-ヒドロキシ- n -プロピル基、3-ヒドロキシ- n -プロピル基、1-ヒドロキシ- n -ブチル基、2-ヒドロキシ- n -ブチル基、3-ヒドロキシ- n -ブチル基、4-ヒドロキシ- n -ブチル基、5-ヒドロキシ- n -ペンチル基、6-ヒドロキシ- n -ヘキシル基等を挙げることができる。

【0025】また、式(5-3)における R^6 および式(5-4)における R^7 の炭素数 1～5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基および炭素数 1～5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、前記式(1-1)中の A を表す式(2-3)および式(2-4)における R^6 および R^7 について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0026】式(4-2)において、各 R^9 は相互に独立に炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ R^9 の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか 2 つの R^9 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^9 が炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、 n は 0～2 の整数である。

【0027】式(4-2)において、 R^9 の炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、何れか 2 つの R^9 が相互に結合して形成した炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基および炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、一般式(1-2)における R^9 について例示したそれぞれ対応する基を挙げることができる。

【0028】式(4-2)において、 $-C(R^9)_3$ で表される好ましい基としては、例えば、前記一般式(1-2)における $-C(R^9)_3$ で表される好ましい基について例示した式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)または式(3-4)で表される基等を挙げることができる。

【0029】本発明における酸解離性基含有樹脂として、ノルボルネン系繰返し単位を含む場合は、ノルボルネン系繰返し単位(4-1)とノルボルネン系繰返し単位(4-2)との両者を含有する樹脂が好ましい。

【0030】本発明における酸解離性基含有樹脂樹脂において、(メタ)アクリル系繰返し単位(1-1)および(メタ)アクリル系繰返し単位(1-2)以外の(メタ)アクリル系繰返し単位(以下、「他の(メタ)アクリル系繰返し単位」という。)としては、例えば、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-アダマンチルメチル等の多環型炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシ基含有エステル類；

【0031】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -プロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸 t -ブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の多環型炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類； α -ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸 n -プロピル、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸 n -ブチル等の α -ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等の不飽和カルボン酸の多環型炭化水素骨格をもたないカルボキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類等の単官能性単量体や、

【0032】1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メ

タ) アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ
(メタ) アクリレート、トリシクロデカニルジメチロー
ルジ (メタ) アクリレート等の多環型炭化水素骨格を有
する多官能性 (メタ) アクリル酸エステル類; メチレン
グリコールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコー
ルジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ
(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ
(メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘ
キサジオールジ (メタ) アクリレート、1, 8-オク
タンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナン
ジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ビス (2-
ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ (メタ) アクリレー
ト、1, 3-ビス (2-ヒドロキシプロピル) ベンゼン
ジ (メタ) アクリレート等の有橋式炭化水素骨格をもた
ない (メタ) アクリル酸エステル類等の多官能性単量体
等の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位を挙げる
ことができる。

【0033】本発明における酸解離性基含有樹脂樹脂に
おいて、ノルボルネン系繰返し単位 (4-1) および
ノルボルネン系繰返し単位 (4-2) 以外のノルボル
ネン系繰返し単位 (以下、「他のノルボルネン系繰
返し単位」という。) としては、例えば、ノルボルネン
(即ち、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン)、
5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エ
ン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2
-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1]
ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラ
シクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エ
ン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8-n-ブチルテトラシクロ
[4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エン、8
-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラ
シクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エ
ン、

【0034】8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0.
 $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エン、8-フルオロメチ
ルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ
-3-エン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4.
4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エン、8-トリ
フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8, 8-ジフルオロテトラシ
クロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エ
ン、8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8, 8-ビス (トリ
フルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8, 9-ビス (トリフルオ

ロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トリフル
オロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8, 8, 9, 9-テトラフ
ルオロテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ド
デカ-3-エン、8, 8, 9, 9-テトラキス (トリフ
ルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、等の重合性不飽和結合が開裂
した繰返し単位を挙げるができる。

【0035】他の繰返し単位としては、例えば、ジシ
クロペンタジエン、トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2.6}$]
デカ-8-エン、トリシクロ [5. 2. 1. $0^{2.6}$] デ
カ-3-エン、トリシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$] ウン
デカ-3-エン、トリシクロ [6. 2. 1. $0^{1.8}$] ウ
ンデカ-9-エン、トリシクロ [6. 2. 1. $0^{1.8}$]
ウンデカ-4-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$]
ドデカ-3-エン、8-メチ
ルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6. 5. 1.
 $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] ペンタデカ-4-エン、ペンタ
シクロ [7. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{9.12}$. $0^{8.13}$] ペンタ
デカ-3-エン等の多環型炭化水素骨格を有する他の単
官能性単量体; (メタ) アクリロニトリル、 α -クロロ
アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリ
ル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニ
トリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物;
(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) ア
クリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマ
ルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコ
ンアミド等の不飽和アミド化合物; N- (メタ) アクリ
ロイルモルホリン、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、
N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダ
ゾール等の他の含窒素ビニル化合物; (メタ) アクリル
酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、
シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸類等を
挙げるができる。本発明において、(メタ) アクリ
ル系繰返し単位、ノルボルネン系繰返し単位および
他の繰返し単位は、それぞれ単独でまたは2種以上が
存在することができる。

【0036】本発明における酸解離性基含有樹脂におい
て、(メタ) アクリル系繰返し単位の含有率は、通
常、30~100モル%、好ましくは50~100モル
%、さらに好ましくは60~100モル%である。この
場合、(メタ) アクリル系繰返し単位の含有率が30モ
ル%未満では、レジストの解像度が低下する傾向があ
る。

【0037】また、ノルボルネン系繰返し単位の含有率
は、通常、0~50モル%、好ましくは0~40モル
%、さらに好ましくは0~35モル%である。この場
合、ノルボルネン系繰返し単位の含有率が50モル%を

こえると、レジストの解像度が低下する傾向がある。また、他の繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位に対して、通常、50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0038】本発明における酸解離性基含有樹脂は、例えば、その各繰り返し単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。上記重合に使用される溶媒としては、例えば、
 10 n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-
 20 ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～90℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0039】本発明における酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、通常、1,000～100,000、好ましくは1,000～50,000、さらに好ましくは2,000～30,000である。この場合、樹脂のMwが1,000未満では、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000をこえると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。また、樹脂のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Mn」という。）との比（Mw/Mn）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

【0040】本発明の酸解離性基含有樹脂は、その樹脂中に含まれるモノマーを主成分とする低分子量成分が固形分換算にて上記樹脂全体に対して0.5重量%以下である。好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。0.5重量%をこえると、レジスト保管時にレジスト中に異物の発生が著しく、レジスト塗布時に塗布ムラが発生したり、レジストパターン形成時に、欠陥が多く発生する傾向がある。モノマーを

主成分とする低分子量成分としては、モノマー以外にダイマー、トリマー、オリゴマーが挙げられ、好適にはMw500以下の成分である。Mw500以下の成分は、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等により除去でき、また、樹脂の高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により分析できる。なお、酸解離性基含有樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしたときの感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。

【0041】本発明に使用できる感放射線性酸発生剤は、露光により発生した酸の作用によって、酸解離性基含有樹脂中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有する。本発明における感放射線性酸発生剤としては、オニウム塩化物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤の具体例としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等のアリール基を有するスルホニウム塩を好ましいものとして挙げることができる。

【0042】上記の酸発生剤以外に、具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチル

フェニル) ヨードニウムパーフルオロ n -オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

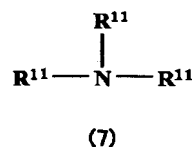
【0043】トリフルオロメタンスルホニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -ノナフルオロ n -ブタンスルホニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -パーフルオロ n -オクタンスルホニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、 N -ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、 N -ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ n -ブタンスルホネート、 N -ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ n -オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

【0044】本発明において、酸発生剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。本発明において、酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。この場合、酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0045】本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。上記酸拡散制御剤は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。上記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(7)で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これら

をまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【化8】



式(7)において、各 R^{11} は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。

【0046】含窒素化合物(イ)としては、例えば、 n -ヘキシルアミン、 n -ヘプチルアミン、 n -オクチルアミン、 n -ノニルアミン、 n -デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類； $\text{ジ}-n$ -ブチルアミン、 $\text{ジ}-n$ -ペンチルアミン、 $\text{ジ}-n$ -ヘキシルアミン、 $\text{ジ}-n$ -ヘプチルアミン、 $\text{ジ}-n$ -オクチルアミン、 $\text{ジ}-n$ -ノニルアミン、 $\text{ジ}-n$ -デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ n -プロピルアミン、トリ n -ブチルアミン、トリ n -ペンチルアミン、トリ n -ヘキシルアミン、トリ n -ヘプチルアミン、トリ n -オクチルアミン、トリ n -ノニルアミン、トリ n -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、 N -メチルアニリン、 N , N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0047】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、 N , N , N' , N' -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒

素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0048】上記アミド基含有化合物としては、例えば、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N'-テトラ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-*t*-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0049】上記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-*n*-ブチルチオウレア等を挙げることができる。上記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、

ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0050】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。また、上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0051】また、上記酸解離性基を有する脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸-*t*-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸-*t*-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸-*t*-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ-*t*-ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸-*t*-ブチル、デオキシコール酸-*t*-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸-*t*-ブチル、リトコール酸-*t*-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0052】また、上記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアрилエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン-*n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-*n*-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75, 同No. 95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171, 同F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-10

2, 同 SC-103, 同 SC-104, 同 SC-105, 同 SC-106 (旭硝子 (株) 製) 等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【0053】また、上記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、上記以外の添加剤としては、後述するアルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0054】本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5~50 重量%、好ましくは 10~25 重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μm 程度のフィルターでろ過し組成物溶液として調製される。上記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 sec-ブチル、2-ヒド

ロキシプロピオン酸 t-ブチル等の 2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の 3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0055】n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸 n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0056】これらの溶剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

【0057】本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に貯蔵安定性に優れた化学増幅型レジストとして有用である。化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去さ

10

20

30

40

50

れ、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいはF₂エキシマレーザー（波長157nm）に代表される遠紫外線が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。このPEBにより、酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

【0058】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。上記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。上記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0059】また、上記アルカリ性水溶液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。上記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイ-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシ

クロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%をこえると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、上記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0060】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の方法で行なった。

(1) Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

(2) モノマーを主成分とする低分子量成分の量：ジ-エルサイエンス製Intersil ODS-25μmカラム（4.6mmφ×250mm）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒アクリロニトリル/0.1%リン酸水溶液の分析条件で、高速液体クロマトグラフィ（HPLC）により測定した。

(3) 液中異物：リオン（株）パーティクルカウンターKL-20Aを用い、流量10ミリリットル/分の分析条件にて、0.25μm、0.30μm、0.50μm、1.0μmサイズの異物について測定した。レジストを表1の組成に従い、調製し、上記のサイズの異物のうち、0.25μmサイズの異物を200個/10ミリリットル以下まで異物を除去したのち、サンプルを5℃において保管し、経時的な異物の変化を追跡した。

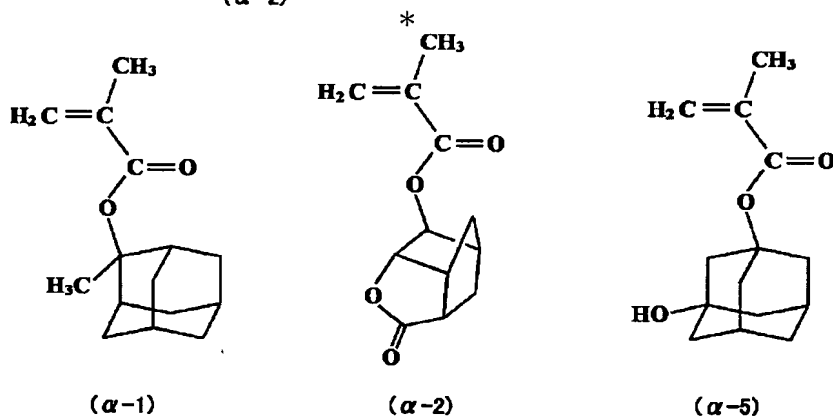
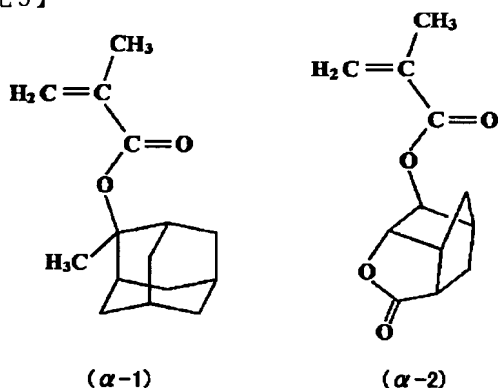
【0061】(4) 感度：基板として、表面に膜厚820μmのARC25（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行なって形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装

置(レンズ開口数0.55、露光波長193nm)により、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行なったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

(5) 解像度：最適露光量で解像される最小のレジストパターン寸法を、解像度とした。

【0062】酸解離性基含有樹脂合成例1

【化9】



上記式(α-1)で表される化合物(α-1)22.01g(48モル%)、上記式(α-2)で表される化合物(α-2)12.39g(28.5モル%)、3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート(α-5)10.87g(23.5モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル1.80gを2-ブタノン60.21gに溶解して、単量体溶液を準備した。別に、容量500ミリリットルの三口フラスコに、2-ブタノン43.89gを入れて、30分間窒素パージを行なった。その後、反応溶液を攪拌しながら80℃に保持して、上記単量体溶液を滴下漏斗から2時間かけて滴下し、さらに3時間加熱して重合した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却し、メタノール800g中に投入して、析出し

* 上記式(α-1)で表される化合物(α-1)41.95g(45モル%)、上記式(α-2)で表される化合物(α-2)48.63g(55モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル2.28gを2-ブタノン181.15gに溶解して、単量体溶液を準備した。別に、容量500ミリリットルの三口フラスコに、2-ブタノン88.8gを入れて、30分間窒素パージを行なった。その後、反応溶液を攪拌しながら80℃に保持して、上記単量体溶液を滴下漏斗から2時間かけて滴下し、さらに3時間加熱して重合した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却し、メタノール1,370g中に投入して、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をメタノール1,250gと混合して洗浄する操作を3回繰り返して、ろ別したのち、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂59g(収率65重量%)を得た。この樹脂はMwが13,500であり、化合物

(α-1)、化合物(α-2)に由来する各繰り返し単位の含有率が40.8/59.2(モル%)の共重合体であった。化合物(α-1)に由来する残存モノマーは0.02重量%、化合物(α-2)に由来する残存モノマーは、得られた樹脂全体に対して、0.01重量%であった。この樹脂を樹脂(A-1)とする。

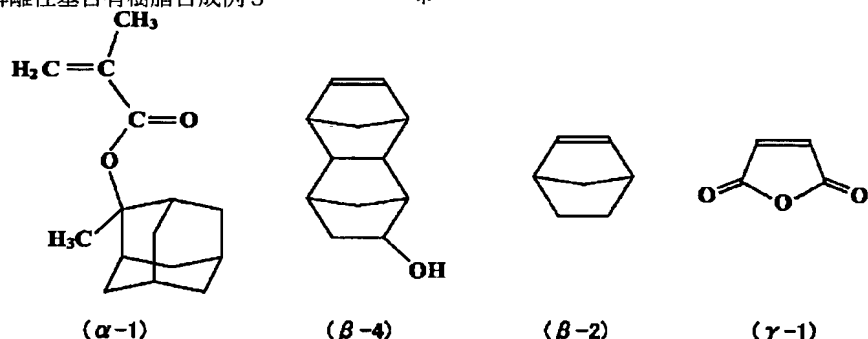
【0063】酸解離性基含有樹脂合成例2

【化10】

た白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をメタノール720gと混合して洗浄する操作を2回繰り返して、ろ別したのち、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂34g(収率75重量%)を得た。この樹脂はMwが11,000であり、化合物(α-1)、化合物(α-2)、3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート(α-5)に由来する各繰り返し単位の含有率が44.5/30.3/25.2(モル%)の共重合体であった。化合物(α-1)に由来する残存モノマーは0.05重量%、化合物(α-2)に由来する残存モノマーは0.07重量%、化合物(α-5)に由来する残存モノマーは0.5重量%以下であり、全体としてもモノマー成分は0.5重量%以下であった。この樹脂を樹脂(A

-2)とする。

【0064】酸解離性基含有樹脂合成例3



* 【化11】

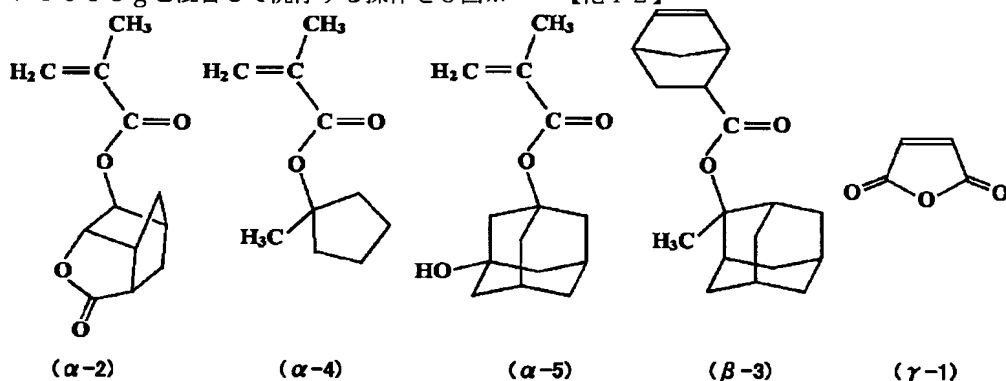
*

下記式(α-1)で表される化合物(α-1) 76.2 g (30モル%)、下記式(β-4)で表される化合物(β-4) 38.22 g (21モル%)、ノルボルネン(β-2) 13.34 g (13モル%)、無水マレイン酸(γ-1) 37.22 g (36モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル 33.00 gを容量500ミリリットルの三口フラスコに秤量し、テトラヒドロフラン 165 gに溶解し、30分間窒素パージを行なった。その後、反応溶液を攪拌しながら65℃に保持して、8時間加熱して重合した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却し、n-ヘプタン3000 g中に投入して、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をn-ヘプタン1000 gと混合して洗浄する操作を3回※

※繰り返して、ろ別したのち、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂118 g(収率60重量%)を得た。この樹脂はMwが5,800であり、化合物(α-1)に由来するモノマーが樹脂中に33モル%導入された共重合体であった。化合物(α-1)に由来する残存モノマーは0.05重量%、また、化合物(α-1)、化合物(β-4)、ノルボルネン(β-2)、無水マレイン酸(γ-1)に由来する残存モノマーの合計が0.5重量%以下であり、全体としてもモノマー成分は0.5重量%以下であった。この樹脂を樹脂(A-3)とする。

【0065】酸解離性基含有樹脂合成例4

【化12】



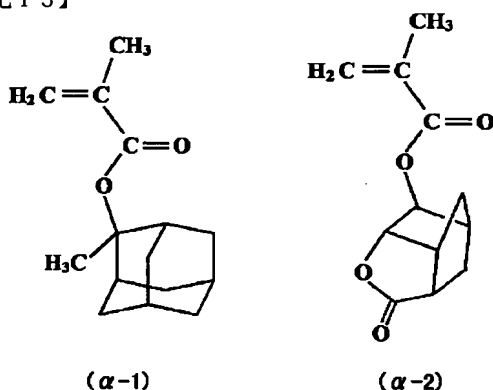
上記式(α-2)で表される化合物(α-2) 18.02 g (20モル%)、上記式(α-4)で表される化合物(α-4) 13.64 g (20モル%)、上記式(β-3)で表される化合物(β-3) 28.82 g (25モル%)、3-ヒドロキシアダマンチルメタクリレート(α-5) 9.58 g (10モル%)、無水マレイン酸(γ-1) 9.94 g (25モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル 9.33 gを容量500ミリリットルの三口フラスコに秤量し、2-ブタノン200 gに溶解し、30分間窒素パージを行なった。その後、反応溶液を攪拌しながら75℃に保持して、6時間加熱して重合した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷

却し、n-ヘプタン560 g中に投入して、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をイソプロパノール240 gと混合して洗浄する操作を2回繰り返して、ろ別したのち、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂54 g(収率60重量%)を得た。この樹脂はMwが11,500であり、化合物(β-3)に由来するモノマーが樹脂中に19モル%、化合物(α-4)に由来するモノマーが樹脂中に10モル%導入された共重合体であった。化合物(α-2)に由来する残存モノマーは0.05重量%、また、化合物(α-2)、化合物(α-4)、(β-3)、(α-5)、(γ-1)に由来する残存モノマーの合計が0.5%重量以下であり、

全体としてもモノマー成分は0.5重量%以下であった。この樹脂を樹脂(A-4)とする。

【0066】酸解離性基含有樹脂合成例5

【化13】



上記式(α-1)で表される化合物(α-1)41.95g(45モル%)、上記式(α-2)で表される化合物(α-2)48.63g(55モル%)およびアゾビスイソ吉草酸メチル2.28gを2-ブタノン181.15gに溶解して、単量体溶液を準備した。別に、容量500ミリリットルの三口フラスコに、2-ブタノン88.8gを入れて、30分間窒素パージを行なった。その後、反応溶液を攪拌しながら80℃に保持して、上記単量体溶液を滴下漏斗から2時間かけて滴下し、さらに3時間加熱して重合した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却し、メタノール1,370g中に*

*投入して、析出した白色粉末をろ別した。その後、白色粉末をメタノール1,250gと混合して洗浄する操作を1回実施し、ろ別したのち、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の樹脂60g(収率65重量%)を得た。この樹脂はMwが13,350であり、化合物(α-1)、化合物(α-2)に由来する各繰返し単位の含有率が41.1/58.9(モル%)の共重合体であった。化合物(α-1)に由来する残存モノマーは0.51重量%、化合物(α-2)に由来する残存モノマーは0.23重量%であった。この樹脂を樹脂(A-5)とする。

【0067】実施例1～4および比較例1

表1に示す成分からなる各組成物溶液について各種評価を行なった。評価結果を表1および表2に示す。表1における重合体(A-1)～(A-5)以外の成分は以下のとおりである。

酸発生剤

B-1: 1-(4-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤

C-1: 2-フェニルベンズイミダゾール

溶剤

D-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

D-2: 2-ヘプタノン

【0068】

【表1】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
樹脂					
A-1	100	-	-	-	-
A-2	-	100	-	-	-
A-3	-	-	100	-	-
A-4	-	-	-	100	-
A-5	-	-	-	-	100
酸発生剤					
B-1	5	5	5	5	5
酸拡散制御剤					
C-1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
溶剤					
D-1	450	450	450	450	450
D-2	150	150	150	150	150

【0069】

【表2】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	1
製膜条件					
レジスト膜厚 (μm)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
基板の種類	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25
PB					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	120	120	120	120	120
時間 (秒)	90	90	90	90	90
PEB					
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	110	110	110	110	110
時間 (秒)	90	90	90	90	90
特性評価					
感度 (J/m^2)	200	210	203	211	202
解像度 (μm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
異物					
初期値	35	49	35	39	39
5 $^{\circ}\text{C}$, 30日保存後	69	62	80	66	8560

【0070】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂中のモノマーを主成分とする低分子量成分が固形分換算にて上記樹脂全体に対して0.5重量%以下であるので貯蔵中に異物の発生が少ない貯蔵安定性に優れる。また、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー（波長248nm）*

*あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、解像度に優れており、しかも感度、ドライエッチング耐性、パターン形状にも優れ、またレジストでの保存安定性（異物）に優れており、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB14
CB41 CC20 FA17
4J100 AL02Q AL08P AL08Q BA11P
BC01Q BC53P CA01 CA04
DA38 DA39 JA38